

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

H01L 21/205

C23C 16/50

G03G 5/08

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

360

審査請求 未請求 請求項の数22 FD (全20頁)

(21) 出願番号

特願平6-254127

(22) 出願日

平成6年(1994)9月26日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 高井 康好

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 長尾 達也

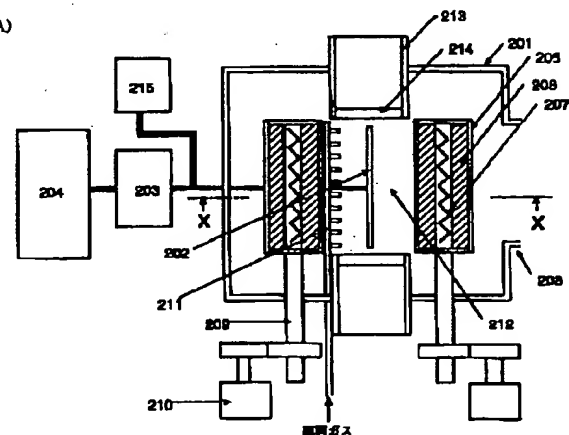
(54) 【発明の名称】 高周波プラズマCVD法による堆積膜形成方法及び堆積膜形成装置

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、特性の優れた体積膜形成方法および体積膜形成装置を提供することにある。とりわけ、高品質で高性能な電子写真用光受容部材等を歩留よく効率的に形成できるようにした体積膜形成方法および体積膜形成装置を提供することにある。

【構成】 本発明は、真空気密に形成された反応容器の放電空間内に、原料ガス及び少なくとも第1と第2との2つの異なる周波数の電磁波を導入し、それによって励起されるグロー放電により前記放電空間内に配設された支持体上に堆積膜を形成するようにした高周波プラズマCVD法による堆積膜形成方法であって、前記電磁波をそれぞれ所定の周波数に設定し、第1の周波数の電磁波を導入してから所定の時間経過後に、第2の周波数の電磁波を導入することにより、前記第1の単一の電磁波で放電初期のプラズマの安定性及び均一性を図ると共に、前記第2の電磁波の重畳による体積膜形成速度の適性化によって、特性の優れた堆積膜を形成するようにしたことを特徴としている。

(A)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 真空気密に形成された反応容器の放電空間内に、原料ガス及び少なくとも第1と第2との2つの異なる周波数の電磁波を導入し、それによって励起されるグロー放電により前記放電空間内に配設された支持体上に堆積膜を形成するようにした高周波プラズマCVD法による堆積膜形成方法であって、前記電磁波をそれぞれ所定の周波数に設定し、第1の周波数の電磁波を導入してから所定の時間経過後に、第2の周波数の電磁波を導入することを特徴とする高周波プラズマCVD法による堆積膜形成方法。

【請求項2】 第1の周波数の電磁波が導入されてから、1秒以上10分以内に第2の周波数の電磁波を導入するようにしたことを特徴とする請求項1に記載の高周波プラズマCVD法による堆積膜形成方法。

【請求項3】 第1の周波数の電磁波が導入されその放電が生起してから、0.05秒以上5分以内に第2の周波数の電磁波を導入するようにしたことを特徴とする請求項1に記載の高周波プラズマCVD法による堆積膜形成方法。

【請求項4】 第1の周波数の電磁波が導入されその放電が生起し、安定してから0.01秒以上3分以内に第2の周波数の電磁波を導入するようにしたことを特徴とする請求項1に記載の高周波プラズマCVD法による堆積膜形成方法。

【請求項5】 第1の周波数の電磁波の放電の安定を、放電中の内圧変動及び／又は放電の輝度の変動の割合により規定するようにしたことを特徴とする請求項4に記載の高周波プラズマCVD法による堆積膜形成方法。

【請求項6】 前記内圧及び／又は前記輝度の変動の割合を5%以内としたことを特徴とする請求項5に記載の高周波プラズマCVD法による堆積膜形成方法。

【請求項7】 反応容器内に導入される少なくとも2つの異なる周波数の電磁波は、各々異なる導入手段から導入されるようにしたことを特徴とする請求項1に記載の高周波プラズマCVD法による堆積膜形成方法。

【請求項8】 異なる導入手段の少なくとも1つは導波管であり、他の一つはカソード電極であることを特徴とする請求項7に記載の高周波プラズマCVD法による堆積膜形成方法。

【請求項9】 反応容器内に導入される少なくとも2つの異なる周波数の電磁波は、少なくともその一つはマイクロ波であって、少なくとも他の一つは高周波であることを特徴とする請求項1に記載の高周波プラズマCVD法による堆積膜形成方法。

【請求項10】 マイクロ波は、少なくとも2.45GHzの周波数のものを含むことを特徴とする請求項9に記載の高周波プラズマCVD法による堆積膜形成方法。

【請求項11】 高周波は、少なくとも20MHz～450MHzの周波数のものを含んでいることを特徴とする

請求項9又は10に記載の高周波プラズマCVD法による堆積膜形成方法。

【請求項12】 マイクロ波は導波管を介して反応容器の放電空間内に導入され、また高周波は前記放電空間内に設けられたカソード電極により導入されることを特徴とする請求項9に記載の高周波プラズマCVD法による堆積膜形成方法。

【請求項13】 マイクロ波は導波管を介して反応容器の放電空間の上下方向から導入され、また高周波はその導入用の電極をマイクロ波によって生じる強電界方向に対して10度以上ずらした方向から前記放電空間内に導入されるようにしたことを特徴とする請求項9に記載の高周波プラズマCVD法による堆積膜形成方法。

【請求項14】 マイクロ波及び高周波を各々単独で導入した場合においては、それらは堆積膜形成速度が飽和する際のそれらのエネルギーの150%以下であり、かつ、マイクロ波エネルギー／高周波エネルギーの比が0.05～2.0であることを特徴とする請求項9に記載の高周波プラズマCVD法による堆積膜形成方法。

【請求項15】 高周波の他にさらに直流バイアスを印加することを特徴とする請求項1～13のいずれか1項に記載の高周波プラズマCVD法による堆積膜形成方法。

【請求項16】 第1の周波数の電磁波の放電の安定を、バイアス電圧を印加したときに流れる電流の変動の割合により規定することを特徴とする請求項14に記載の高周波プラズマCVD法による堆積膜形成方法。

【請求項17】 バイアス電圧を印加したときに流れる電流の変動の割合を5%以内にしたことを特徴とする請求項15に記載の高周波プラズマCVD法による堆積膜形成方法。

【請求項18】 回転自在の円筒状で構成された支持体を、1回転で前記支持体上に形成される堆積膜の厚さが2000オングストローム以下となる回転速度で前記支持体を回転させ、堆積膜を形成するようにしたことを特徴とする請求項1～16のいずれか1項に記載の高周波プラズマCVD法による堆積膜形成方法。

【請求項19】 支持体が配置され得る放電空間となる空間を有する反応容器と、原料ガス導入手段及び電磁波導入手段とを有する堆積膜形成装置であって、前記電磁波導入手段は少なくとも第1の周波数の電磁波を導入する第1の導入手段と前記第1の周波数とは異なる周波数の電磁波を導入する第2の導入手段を有する堆積膜形成装置。

【請求項20】 前記第1の導入手段は導波管であることを特徴とする請求項19に記載の堆積膜形成装置。

【請求項21】 前記第2の導入手段は反応容器内のカソード電極であることを特徴とする請求項19又は請求項20に記載の堆積膜形成装置。

【請求項22】 前記反応容器内に内圧測定手段、及び／または輝度測定手段を付加したことを特徴とする請求項

19～21のいずれか1項に記載の堆積膜形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、支持体上に堆積膜、とりわけ機能性膜、特に半導体デバイス、電子写真用感光体デバイス、画像入力用ラインセンサー、撮像デバイス、光起電力デバイス等に用いるアモルファス半導体膜を形成する高周波プラズマCVD法による堆積膜形成方法及び堆積膜形成装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体デバイス、電子写真用感光体デバイス、画像入力用ラインセンサー、撮像デバイス、光起電力デバイス、その他各種エレクトロニクス素子、光学素子等に用いる素子部材として、アモルファスシリコン、例えば水素及び/又はハロゲン（例えば弗素、塩素等）で補償されたアモルファスシリコン（以下“a-Si: (H, X)”と記す。）等のアモルファス材料で構成された半導体等用の堆積膜が提案され、その中のいくつかは実用に付されている。そしてこうした堆積膜はプラズマCVD法、即ち原料ガスを直流、又は高周波、マイクロ波グロー放電によって分解し、ガラス、石英、耐熱性合成樹脂フィルム、ステンレス、アルミニウムなどの材質の支持体上に箔膜状の堆積膜を形成する方法が知られており、そのための装置も各種提案されている。

【0003】例えば、特開昭54-86341号公報には、RFプラズマCVD法によりa-Siを光導電層に用いた、耐湿性、耐久性、電気特性に優れた電子写真用光受容部材に関する技術が記載されている。また特開昭60-186849号公報には、原料ガスの分解源として、周波数2.45GHzのマイクロ波プラズマCVD法による堆積膜の形成方法が開示されている。即ち、これは、マイクロ波エネルギーの導入部を取り囲むように支持体を配置して内部チャンバー（即ち放電空間）を形成するようにして、原料ガス利用効率を非常に高めるようにしたものである。さらに、特性の良好な堆積膜を得る手段の1つとして、異なる周波数の電磁波を利用した堆積膜の形成技術が提案されている。例えば、特開昭56-45760号公報には、反応ガスの励起用電源として周波数の異なる複数の電源を用いて該反応ガスを励起することによって速い堆積膜形成速度で、安定して特性の良好な堆積膜を被処理基板上に形成することが可能な技術が開示されている。或は特開平2-213473号公報には、マイクロ波エネルギーの導入部を取り囲むように支持体を配置して内部チャンバー（即ち放電空間）を形成し、ここに導入したマイクロ波により放電プラズマを形成して前記支持体上に堆積膜を形成するようにした堆積膜形成方法において、該堆積膜を形成する際に、さらに前記支持体間に500Hz～2MHzの交流電圧を印加することによってプラズマ電位を制御し、画

像欠陥が少なく、特性が良好な電子写真用光受容部材を形成する技術が開示されている。このように、周波数の異なる電磁波を利用することによって、プラズマの安定性、堆積膜の堆積速度、プラズマ電位を積極的に制御することが可能になった。その結果、ある程度良好な電気特性を有する電子写真用光受容部材をある程度歩留り良く供給することが可能となった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、近年、電子写真画像にはさらなる高画質化、高精細化が求められており、これまで以上に高品質で高性能な電子写真用光受容部材を歩留り良く安定して供給する技術が求められるようになり、従来のものではこのような要請に十分に対応できなくなって来ている。例えば、前述の周波数の異なる電磁波によるプラズマCVD法により、電子写真用光受容部材を量産する場合、前述の利点が得られる反面、ロット間の特性にばらつきが発生する点に問題があり、さらに、同一のロット内の光受容部材、或は1本の光受容部材の中でも特性のばらつきやむらが生じるという点に問題を有している。従来は電子写真画像に対する画質、精細度の要求は現在ほど高くなく、従って特性にある程度のばらつきがあっても、求められる特性の規格自体がある程度の許容範囲があり、歩留りもある程度確保されていた。

【0005】しかし近年、前述のように電子写真画像に対する高画質、高精細の要求が高まるにつれ、規格の許容範囲が従来より狭められることとなった。また、特に近年は従来の文字画像中心の原稿から、写真画像等のハーフトーンを多用した原稿をコピーする機会が多くなり、同一コピー画像内での微妙なむらも、視覚的に認識され易くなってきた。その結果、従来は良品として通用した製品も不良品として扱われることとなり、結果として歩留りが低下する事態が生じてきた。従って工業的な見地からも、上記のような問題点を解決した電子写真用光受容部材を、歩留りよく量産できる堆積膜形成装置及び堆積膜形成方法の確立が急務となっているのが現状である。

【0006】そこで本発明は、上記したようなa-Si: (H, X)で構成された従来の光受容層を有する電子写真用光受容部材の堆積膜形成装置及び堆積膜形成方法に於ける諸問題を解決することを目的とするものである。即ち、本発明の目的は、電氣的、光学的、光導電的特性が使用環境にほとんど依存することなく安定しており、耐久性の高い優れた特性を有する堆積膜形成方法および堆積膜形成装置を提供することにある。例えば、シリコン原子を母体とした非単結晶材料で構成された高品質で高性能な電子写真用光受容部材等を歩留りよく効率的に形成できるようにした堆積膜形成方法および堆積膜形成装置を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本願発明は、上記目的を達成するために、空気密に形成された反応容器の放電空間内に、原料ガス及び少なくとも第1と第2との2つの異なる周波数の電磁波を導入し、それによって励起されるグロー放電により前記放電空間内に配設された支持体上に堆積膜を形成するようにした高周波プラズマCVD法による堆積膜形成方法であって、前記電磁波をそれぞれ所定の周波数に設定し、第1の周波数の電磁波を導入してから所定の時間経過後に、第2の周波数の電磁波を導入するようにしたものである。

【0008】上記電磁波の導入時期については、好ましくは第1の周波数の電磁波が導入されてから1秒以上10分以内、より好ましくは第1の周波数の電磁波が導入されその放電が生起してから、0.05秒以上5分以内、最適には第1の周波数の電磁波が導入されその放電が生起し、安定してから0.01秒以上3分以内に第2の周波数の電磁波を導入するのがよい。また、第1の周波数の電磁波の放電の安定については、本願発明では放電中の内圧変動及び／又は輝度の変動の割合により規定するものであるが、内圧及び／又は輝度の変動の割合は5%以内であることが好ましい。また、反応容器内に導入される少なくとも2つの異なる周波数の電磁波は、少なくとも周波数2.45GHzのマイクロ波と、周波数20MHz～450MHzの高周波を、より好ましくは周波数2.45GHzのマイクロ波と、周波数51MHz～250MHzの高周波を含んでいることが好ましい。また、これらのエネルギーは異なる導入手段により導入され、例えば、マイクロ波エネルギーは導波管を介して反応容器の放電空間内に導入され、また高周波エネルギーは前記放電空間内に設けられたカソード電極により導入されるように構成されていおり、そのうちのマイクロ波エネルギーは導波管を介して反応容器の放電空間の上下方向から導入され、また高周波エネルギー導入用の電極はマイクロ波によって生じる強電界方向に対して10度以上ずらした方向から前記放電空間内に導入されるようにするのが好ましい。また、マイクロ波及び高周波エネルギーを各々単独で導入した場合においては、それらは堆積膜形成速度が飽和する際のエネルギーの150%以下であり、かつ、マイクロ波エネルギー／高周波エネルギーの比が0.05～2.0であるようにするのが好ましい。さらに、本願発明は高周波の他にさらに直流バイアスを印加するように構成してもよい。そして第1の周波数の電磁波の放電の安定は、例えばバイアス電圧を印加したときに流れる電流の変動の割合をモニターすることにより判断することができるが、その場合には前記電流の変動の割合を5%以内にするのが好ましい。また、支持体の回転速度については、1回転で支持体上に形成される堆積膜の厚さが2000オングストローム以下となるような回転速度で堆積膜を形成するようにするのが好ましい。

【0009】また、本願発明の装置は、支持体が配置され得る放電空間となる空間を有する反応容器と、原料ガス導入手段及び電磁波導入手段とを有する堆積膜形成装置であって、前記電磁波導入手段は少なくとも第1の周波数の電磁波を導入する第1の導入手段と前記第1の周波数とは異なる周波数の電磁波を導入する第2の導入手段とで構成されている。また、この装置には必要により内圧測定手段、及び／または輝度測定手段が付加されて構成されてもよい。

10 【0010】以下、図面を用いて本発明の高周波プラズマCVD法による堆積膜形成方法及び堆積膜形成装置について詳細に説明する。図2は、本発明のプラズマCVD法による電子写真用光受容部材の堆積膜形成装置の一例を示した説明図である。図2Aは縦断面図であり、2BはそのX-X線断面の図である。図中、201は反応容器であり、真空気密化構造となつている。202はカソード電極であり、マッチングボックス203を介して本発明の周波数の電磁波を発生するための高周波電源204に接続されている。そして、215はバイアス電極に直流電圧を印加するための直流電源（バイアス電源）であり高周波電源と同様にカソード電極と接続されている。また214は、マイクロ波電力を反応容器201内に効率よく透過し、かつ真空気密を保持できるような材質（例えば石英ガラス、アルミナセラミックス等）からなるマイクロ波導入誘電体窓である。213はマイクロ波電力の伝送を行う導波管であり、マイクロ波電源から反応容器近傍までの矩形の部分と、反応容器に挿入された円筒形の部分から成っている。導波管213はスタブチューナー（不図示）、アイソレーター（不図示）とともにマイクロ波電源（不図示）に接続されている。誘電体窓214は、反応容器内の雰囲気を持続するために導波管213の円筒形の部分の内壁に機密封止されている。208は一端が反応容器201に開口し、他端が排気装置（不図示）に連通している排気管である。なお、排気管および排気装置は、反応容器内の空気を排気する場合と、成膜用のガス（反応又は未反応）を排気する場合とで、各々独立したものを使用するの、排気管内及び排気装置内での残留ガスと空気による反応を防止する上で好ましい。反応容器201内には支持体205、ホルダー206、支持体加熱用ヒーター207、原料ガス導入管211が設置されている。また209は回転軸であり、モーター210によって回転可能になっている。また、212は支持体205により取り囲まれた放電空間を示す。

【0011】このような製造装置を用いて、電子写真感光体の製造を以下の手順で行う。まず、排気装置（不図示）により排気管208を介して、反応容器201を排気し、反応容器201内の圧力を $1 \times 10^{-5}$  Torr以下とする。この時、反応容器内のダスト等を舞い上げないように、始めの排気はゆつくり（スロー排気）行うこ

とが望ましい。次いでヒーター207により、支持体205を所定の温度まで加熱保持する。尚、この時、ヒーターと支持体の間の熱伝導を向上させ、短時間で均一に加熱するために、熱に対して安定でしかも支持体と反応しない気体（例えば不活性ガス、水素等）を反応室内に導入しても良い。また、支持体の表面に酸化膜を形成する場合は酸素を含む雰囲気中で加熱することも有効である。ここで、支持体の加熱手段は、真空仕様である発熱体であればよく、より具体的にはシース状ヒーターの巻き付けヒーター、板状ヒーター、セラミックヒーター等の電気抵抗発熱体、ハロゲンランプ、赤外線ランプ等の熱放射ランプ発熱体、液体、気体等を温媒とし熱交換手段による発熱体等が挙げられる。加熱手段の表面材質は、ステンレス、ニッケル、アルミニウム、銅等の金属類、セラミックス、耐熱性高分子樹脂等を使用することができる。また、それ以外にも、反応容器以外に加熱専用の容器を設け、加熱した後、反応容器内に真空中で支持体を搬送する等の方法が用いられる。

【0012】支持体が所定の温度に達したら、一旦反応容器内を真空にして、第1層の原料ガスをガス導入管を兼ねたカソード電極202を介して導入する。即ち、 $n\text{-C-Si}:(\text{H}, \text{X})$ の原料ガスとしてシランガス、ドーピングガスとしてジボランガス、希釈ガスとしてヘリウムガス等の原料ガスを反応容器内に導入する。それと同時に並行的に、高周波電源204により周波数20~450MHzの電磁波を発生させ、マッチングボックス203を通じ、カソード電極202より反応容器201に導入する。次いで特定の時間経過した後、マイクロ波電源（不図示）により、好ましくは周波数2.45GHzのマイクロ波を発生させ、導波管213を通じ、誘電体窓214を介して反応容器201内に導入する。但し、高周波エネルギーとマイクロ波エネルギーの導入の順序は特に制限はなく、いずれが先でも良い。導入する電磁波及び電磁波の周波数については、少なくとも周波数2.45GHzのマイクロ波と、周波数20MHz~450MHzの高周波が好ましく、より好ましくは前記マイクロ波と周波数51MHz~250MHzの高周波を組み合わせることが本発明には適している。さらに上記マイクロ波電力と、高周波電力の導入方法としてはいずれでも特に制限はないが、異なる導入手段から導入する方が、各々の電力を制御する上で適している。特に、マイクロ波エネルギーを導波管により放電空間内に導入し、高周波エネルギーを放電空間内に設けたカソード電極により導入することで、プラズマの安定性及び均一性をより高めることができることが種々の実験により確認された。またこの場合カソード電極は、マイクロ波の強電界方向から10度以上ずらした位置から放電空間内に導入することが、カソード電極によりプラズマを乱すことが少なく、優れている。前記マイクロ波と前記高周波の導入順序は上記したように特に制限はないが、高周波

のほうが、放電の起こる条件（内圧、支持体温度、ガス流量等）の範囲が広いと、前記高周波を先に導入した方が放電条件を変化させても安定している。パワー条件としては、マイクロ波及び高周波エネルギーは、各々単独で導入した場合に堆積膜形成速度が飽和する際のエネルギーの150%以下であり、かつ、マイクロ波エネルギー/高周波エネルギーの比が0.05~2.0であることが好ましい。マイクロ波エネルギー/高周波エネルギーの比が0.05~2.0であることについては、マイクロ波のパワーの割合を前記比率以上に大きくすると、高周波を重ねる効果が小さくなる。これは、2種類の高周波を重ねたときに得られる堆積膜形成速度向上と、特性の良化を両立させる効果が小さくなるからである。一方、各々単独のパワーについては、マイクロ波、或は高周波のいずれかのエネルギー単独で堆積膜形成速度が飽和する際のエネルギーの150%以上ある場合、各々を重ねる効果は小さくなり、該150%以上のエネルギーによりプラズマの状態が決定してしまうためであると考えられる。また両方のエネルギー共、各々単独で堆積膜形成速度が飽和する際のエネルギーの150%以上ある場合も過剰なエネルギーのため、プラズマの制御は困難となるからである。

【0013】また、本発明では、電磁波のエネルギーをカソード電極から導入するようにしたために、カソード電極の数、形状、大きさ等を適量化することによつて、より一層均一化を図ることが可能となる。そして、本発明においてはプラズマの均一化のために複数のカソード電極を用いることも可能であるが、数が多くなりすぎると逆に放電を乱すために、カソード電極の本数は好ましくは、20本以下、より好ましくは15本以下、最適には10本以下が好ましい。また形状（カソード電極の断面形状）については、多角形、円形いづれでも良いが、電磁波を均一に導入するために、例えば、円、正多角形等の対称形が好ましい。又、カソード電極の断面積としては、好ましくは $1\text{mm}^2$ 以上 $800\text{cm}^2$ 以下、好ましくは $3\text{mm}^2$ 以上 $500\text{cm}^2$ 以下、最適には $5\text{mm}^2$ 以上 $350\text{cm}^2$ 以下が好ましい。さらに、円筒状のカソード電極とするときには、該カソード電極断面の直径は、好ましくは1mm以上15cm以下、より好ましくは2mm以上12cm以下、最適には3mm以上10cm以下が好ましい。カソード電極の長さとしては、支持体の長さによって異なるが、好ましくは支持体の長さに対して5%以上200%以下、より好ましくは10%以上180%以下、最適には20%以上150%以下が好ましい。また、カソード電極の材質としては、電磁波を伝送可能なものであれば特に制限はなく、例えば、Al、Cr、Mo、Au、In、Nb、Te、V、Ti、Pt、Pb、Fe、等の金属、及びこれらの合金、例えばステンレス（例えばJIS規格SUS300系、400系）等が挙げられる。

【0014】また、必要に応じて放電空間212中のバイアス電極202と支持体205の間に直流電圧を印加する。このようにして支持体205によつて囲まれた放電空間212において、原料ガスは、20~450MHzの高周波及びマイクロ波のエネルギーにより励起されて解離し、中性ラジカル粒子、イオン粒子、電子などの活性種が生成され、それらが相互に反応して支持体205表面に堆積膜を形成する。さらに、これにバイアス電圧を印加した場合には、バイアス電圧により放電空間中のイオンが加速され、支持体上に衝突し、支持体の活性種に十分なサーフェイモビリティを与え、堆積膜に局所的なアニールにより、堆積膜中のストレスを緩和し、欠陥を減少させ特性の良い堆積膜を得ることができる。一般的に原料ガスを分解するための電磁波の周波数を大きくすると、支持体に入射するイオンのエネルギーが減少する傾向がある。これは、堆積膜に与えるイオン衝撃のダメージが少ない反面、支持体上に活性種が堆積する際のサーフェイモビリティ（表面移動度）を促進するイオンによるアシストエネルギーの不足に起因しているものと考えられる。このような理由で堆積膜の特性を改善するために、原料ガスを分解する電磁波の周波数を上記のように選択しても、成膜条件によっては、その効果が低下する場合があります。この傾向は、特にサーフェイモビリティが不足しがちな膜の堆積速度が大きい条件で、より顕著になる。本発明によれば、このような条件においても、上記したようにカソード電極にさらにバイアス電圧を印加し、これによりイオンにエネルギーを与えることによつて、あらゆる条件、特に堆積速度が大きいような条件でも、特性の改善効果が十分に得られるものである。この場合の放電の安定について、前記内圧及び／又は輝度の変動のモニターの他に、前記バイアス電圧を印加したときに流れるバイアス電流の変動をモニターすることによつても確認することが可能である。

【0015】そして、支持体205が設置された回転軸209をモーター210により回転させることにより、支持体205を支持体母線方向中心軸の周りに回転させることにより、支持体205全周にわたって均一に堆積膜を形成する。支持体を回転させながら堆積膜を形成する場合、堆積膜形成速度及び支持体の回転速度によつて、支持体1回転当たりに形成される堆積膜の膜厚は異なるが、本発明のマイクロ波と特定の周波数の高周波を重ねて堆積膜を形成する場合、マイクロ波と高周波の導入パワー比率にもよるが、支持体1回転当たりに形成される堆積膜の膜厚を2000オングストローム以下とすることにより特性の優れた堆積膜が再現良く得られた。これは例えば特開平1-127679号公報に開示されているように、放電空間に対して支持体の表面が斜めになっているときに形成される堆積膜（一斜面膜：正面膜と比較して特性が低下し易い。）の影響を軽減でき

るためであると考えられる。本発明者はこの斜面膜に関して検討を行った結果本発明のようにマイクロ波と高周波を重ねる場合、マイクロ波のパワーの割合が大きい程斜面膜の影響が現れ易いことが明らかとなった。（逆にマイクロ波のパワーの割合が比較的小さい時には斜面膜の影響が小さい。）具体的には、マイクロ波エネルギーの比が0.5~1.0の時に支持体1回転当たりに形成される堆積膜の膜厚を2000オングストローム以下とすることが望ましい。

【0016】このようにして形成された第1層上への第2層の形成は、第1層形成時とは原料ガスの組成（組成比）を変えて反応容器201内に原料ガスを導入し、第1層形成時と同様にして放電を開始することによって行う。この時、反応容器201内は必ずしも放電を一旦切り、真空度を真空に引き上げる必要はなく、ガス流量制御手段（不図示）を手動又はコンピュータ等による制御によって、放電を維持した状態で、第1領域形成のガス組成から第2領域形成のガス組成（組成比）へと徐々に切り換えていくことも可能である。例えば、第1層がモノシランガス（100%）400sccm、ジボランガス（3000ppm水素希釈）150sccm、ヘリウムガス1000sccmにより形成され、第2層がモノシランガス（100%）200sccm、ジボランガス（3000ppm水素希釈）10sccm、ヘリウムガス2000sccmより形成される場合、第1層形成終了時に、速やかに各ガス流量を第2層形成用ガス流量へMFC等により切り換えればよい。また、ガスの種類を変える場合には、所望のガス流量を徐々に減らして0にするか、或いは0から徐々に増やして所定の流量になるようにMFC等で制御することも可能である。それは、例えば、第1層がnc-Si: (H, X) 層中に炭素原子を含有し、第2層が炭素原子を含有しないnc-Si: (H, X) 層で構成される場合、炭素原子導入用のガス（例えばメタン）の流量を、第1層形成終了時に、MFC等により流量0まで速やかに絞り込めば良い。この時、炭素原子導入用ガス以外のガス（例えば、モノシラン、ジボラン、水素、ハロゲン原子導入用ガス、ヘリウム等）の流量の制御は、上記と同様に所望の作製条件に従って切り換えることで行うことができる。上記層構成とは逆に第1層がnc-Si: (H, X) 層中に炭素原子を含有せず、第2層が炭素原子を含有するnc-Si: (H, X) 層で構成される場合、炭素原子導入用のガス（例えばメタン）の流量を、第1層形成終了時に、MFC等により流量0から所望の流量まで速やかに増加させれば良い。

【0017】3図は、本発明の別の構成、即ち、図2の構成において、カソード電極の導入位置を変え、さらにカソード電極とガス導入管が兼用しているタイプの装置図を模式的に示したものである。また、支持体の数も図2の6本から8本に変更した例を示している。図3Aは

縦断面図であり、3 BはそのX-X線断面の図である。図中、301は反応容器であり、真空気密化構造となっている。302はカソード電極であり、ガス導入管を兼ねている。マッチングボックス303を介して本発明の周波数の電磁波を発生するための高周波電源304に接続されている。そして、315はバイアス電極302に直流電圧を印加するための直流電源（バイアス電源）であり高周波電源と同様にカソード電極と接続されている。また314は、マイクロ波電力を反応容器301内に効率よく透過し、かつ真空気密を保持できるような材質（例えば石英ガラス、アルミナセラミックス等）からなるマイクロ波導入誘電体窓である。313はマイクロ波電力の伝送を行う導波管であり、マイクロ波電源から反応容器近傍までの矩形の部分と、反応容器に挿入された円筒形の部分から成っている。導波管313はスタブチューナー（不図示）、アイソレーター（不図示）とともにマイクロ波電源（不図示）に接続されている。誘電体窓314は、反応容器内の雰囲気保持のために導波管313の円筒形の部分の内壁に機密封止されている。308は一端が反応容器301に開口し、他端が排気装置（不図示）に連通している排気管である。反応容器301内には支持体305、ホルダー306、支持体加熱用ヒーター307が設置されている。また312は支持体305により取り囲まれた放電空間を示す。309は回転軸であり、モーター310によって回転可能になっている。尚、図3の製造装置を用いた電子写真感光体の製造手順は図2を用いて説明した手順と全く同様である。

【0018】次に、本発明の堆積膜形成装置、及び堆積膜形成方法により作製した光受容部材の一例を説明する。図1は、本発明の方法により形成された電子写真用光受容部材の層構成の一部を模式的に示した図である。本発明によって形成された電子写真用光受容部材100は、支持体101上に、光導電層102、表面層103を順次積層して成り立っている。本発明において使用される支持体101は例えばAl、Cr、Mo、Au、In、Nb、Te、V、Ti、Pt、Pb、Fe、等の金属、およびこれらの合金、たとえばステンレス等が挙げられる。またポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネイト、セルロースアセテート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド等の合成樹脂のフィルムまたはシート、ガラス、セラミック等の電気絶縁性支持体の少なくとも光受容層を形成する側の表面を導電処理した支持体も用いることができる。さらに光受容層を形成する側と反対側も導電処理することが望ましい。支持体101の形状は平滑平面あるいは凹凸表面の円筒状または板状無端ベルト形状であることができ、その厚さは所望どうりの電子写真用光受容部材を形成し得るように適宜決定されるが、電子写真用光受容部材として可逆性が要求される場合には、支持体としての機能が十分に発揮でき

る範囲内で可能な限り薄くすることができる。しかしながら、支持体の製造上および取り扱い上、機械的強度等の点から通常は10  $\mu$ m以上とされる。

【0019】本発明において、支持体101の表面に凹凸を設けることも可能であり、例えばレーザー光などの可干渉性光を用いて像記録を行う場合には、可視画像において現れる干涉縞模様による画像不良を解消するために、支持体101の表面に凹凸を設けてもよい。また、この凹凸は、複数の球状痕跡窪みによる凹凸形状であってもよい。即ち、支持体101の表面が電子写真用感光体に要求される解像力よりも微少な凹凸を有し、しかも該凹凸は、複数の球状痕跡窪みとすることにより、可干渉性光に対しても一層精細な画像を得ることができる。本発明において光導電層102は、周波数2.45 GHzのマイクロ波と周波数20 MHz $\sim$ 450 MHzの電磁波を重ねし、必要に応じてカソード電極にバイアス電圧を印加したプラズマCVD法によって、所望の特性を有する非単結晶材料より形成される。例えばa-Siより構成された光導電層102を形成するには、基本的にシリコン原子（Si）を供給し得るSi供給用ガスを内部が減圧可能な反応容器内に所望のガス状態で導入し、反応容器内で周波数2.45 GHzのマイクロ波と周波数20 MHz $\sim$ 450 MHzの電磁波を用いると同時に、必要に応じてカソード電極にバイアス電圧を印加して、グロー放電を生起させ、あらかじめ所定の位置に設置された支持体101上にa-Siからなる層を形成すればよい。但し、前記マイクロ波と高周波の導入時期を特定の時間ずらすことが本発明のポイントである。

【0020】また本発明においては、光導電層102中に伝導性を制御するための原子を導入することも有効である。修飾物質として弗素原子等のハロゲン原子、或は、必要に応じて炭素、窒素、酸素等の原子を導入することも有効である。本発明の目的を達成し得るa-Siからなる光導電層102を形成するためには、支持体の温度、反応容器内のガス圧を所望にしたがって、適宜設定する必要がある。支持体の温度（Ts）は、層設計にしたがって適宜最適範囲が選択されるが、通常の場合、好ましくは20 $\sim$ 500 $^{\circ}$ C、より好ましくは50 $\sim$ 480 $^{\circ}$ C、最適には100 $\sim$ 450 $^{\circ}$ Cとするのが望ましい。反応容器内のガス圧も同様に層領域設計にしたがって適宜最適範囲が選択されるが、通常の場合、好ましくは1 $\times 10^{-5}$  $\sim$ 100 Torr、好ましくは5 $\times 10^{-5}$  $\sim$ 30 Torr、最適には1 $\times 10^{-4}$  $\sim$ 10 Torrとするのが好ましい。本発明においては、光導電層102を形成するための導電性支持体温度、ガス圧の望ましい数値範囲として前述した範囲が挙げられるが、これらの層作成ファクターは通常は独立的に別々に決められるものではなく、所望の特性を有する光受容部材を形成すべく相互的、且有機関連性に基づいて層領域作成ファクターの最適値を決めるのが望ましい。本発明において、光導



電層102の層厚は所望の電子写真特性が得られること及び経済的効果等の点から適宜所望にしたがって決定され、好ましくは5~50 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは10~40 $\mu\text{m}$ 、最適には15~30 $\mu\text{m}$ とされるのが望ましい。さらに本発明においては、光導電層102の前記導電性支持体側に、少なくともアルミニウム原子とシリコン原子と水素原子が層厚方向に不均一な分布状態で含有する層領域を有することが望ましい。同様に、ハロゲン原子、或は、炭素、窒素、酸素原子等を必要に応じて均一又は不均一に含有させることも可能である。さらに、10 光導電層を電荷輸送層、電荷発生層等、機能的に分離することも可能である。

【0021】本発明において表面層103は、周波数2.45GHzのマイクロ波と周波数20MHz~450MHzの電磁波を重ねし、必要に応じてカソード電極にバイアス電圧を印加したプラズマCVD法で、所望の、機械的特性、電気的特性、耐環境性特性等を有する非単結晶材料で形成される。また、本発明においては、表面層103中に必要に応じて伝導性を制御するための原子を導入することも有効である。例えばアモルファス炭化珪素(a-SiC)からなる表面層を形成する場合には、基本的にシリコン原子(Si)を含むガスと炭素原子(C)を含むガスとを原料ガスとして、真空気密な反応容器内に導入し、周波数2.45GHzのマイクロ波と周波数20MHz~450MHzの電磁波を重ねすると同時に、必要に応じてカソード電極にバイアス電圧を印加して反応容器内にグロー放電を生起せしめ、所定の位置に設置された、前もって光導電層等を形成した支持体上に堆積膜を形成することによつて得られる。但し、この場合も前記マイクロ波と高周波の導入時期を特定10 20 30 40 50 50の時間ずらすことが本発明のポイントである。本発明において、表面層103の層厚は所望の電子写真特性が得られること、及び経済的効果等の点から好ましくは0.01~30 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.05~20 $\mu\text{m}$ 、最適には0.1~10 $\mu\text{m}$ とされるのが望ましい。さらに、原料ガスの分解のために印加されるVHF帯域の電磁波のパワーは支持帯一個あたり通常10~5000W、好適には20~2000Wとされるのが望ましい。

【0022】本発明においては、表面層103を形成するための支持帯温度、ガス圧の望ましい数値範囲として前記した範囲が挙げられるが、条件は通常は独立的に別々に決められるものではなく、所望の特性を有する光受容部材を形成すべく相互的且つ有機的関連性に基づいて最適値を決めるのが望ましい。本発明においては、光導電層及び表面層の界面部分に組成等の特性が、光導電層から表面層に連続的に変化するような領域をもうけることもできる。この領域の厚さは、光導電層と表面層の間に実質的な界面を形成するような厚さであって、光導電層と表面層の間をなだらかに接続し、組成や光学特性等 50

について界面が特定できなくなるようないわゆる界面レス状態を意味するものではない。また本発明によって形成される電子写真用光受容部材の層構成は、電子写真用光受容部材としての所望の特性を得るために必要に応じて、上記光導電層と表面層以外に、密着層、下部電荷注入阻止層等を設けることができる。これらを設けた場合にも各層の間に組成等を連続的に変化させた領域等を設けることができるが、この領域の厚さは実質的に界面を形成する程度のものである。

【0023】本発明において使用されるSi供給用ガスとなり得る物質としては、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{Si}_3\text{H}_8$ 、 $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ 等のガス状態の、またはガス化し得る水素化珪素(シラン類)が有効に使用されるものとして挙げられ、更に層作成時の取扱い易さ、Si供給効率の良さの点で $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ が好ましいものとして挙げられる。また、水素化珪素のほかにも弗素原子を含む珪素化合物、いわゆる弗素原子で置換されたシラン誘導体、具体的には、たとえば $\text{SiF}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{F}_6$ 等のフッ化珪素や、 $\text{SiH}_3\text{F}$ 、 $\text{SiH}_2\text{F}_2$ 、 $\text{SiHF}_3$ 等の弗素置換水素化珪素等、ガス状の、又はガス化し得る物体も本発明のSi供給用ガスとしては有効である。また、これらのSi供給用の原料ガスを必要に応じて $\text{H}_2$ 、He、Ar、Ne等のガスにより希釈して使用しても本発明には何等差し支えない。炭素原子(C)導入用の原料ガスになり得るものとして有効に使用される出発物質はCとHとを構成原子とする、例えば炭素数1~5の飽和炭化水素、炭素数2~4のエチレン系炭化水素、炭素数2~3のアセチレン系炭化水素等が挙げられる。具体的には、飽和炭化水素としては、メタン( $\text{CH}_4$ )、エタン( $\text{C}_2\text{H}_6$ )、プロパン( $\text{C}_3\text{H}_8$ )、n-ブタン( $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ )、ペンタン( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ )、エチレン系炭化水素としては、エチレン( $\text{C}_2\text{H}_4$ )、プロピレン( $\text{C}_3\text{H}_6$ )、ブテン-1( $\text{C}_4\text{H}_8$ )、ブテン-2( $\text{C}_4\text{H}_8$ )、イソブチレン( $\text{C}_4\text{H}_8$ )、ペンテン( $\text{C}_5\text{H}_{10}$ )、アセチレン系炭化水素としては、アセチレン( $\text{C}_2\text{H}_2$ )、メチルアセチレン( $\text{C}_3\text{H}_4$ )、ブチン( $\text{C}_4\text{H}_6$ )等が挙げられる。この他に、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{CF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{C}_3\text{F}_8$ 、 $\text{C}_4\text{F}_8$ 等のフッ化炭素化合物も本発明のC供給用ガスとして使用できる。同様に窒素原子(N)導入用の原料ガスになり得るものとして有効に使用される出発物質は、Nを構成原子とするか、或はNとHを構成原子とする、例えば窒素ガス( $\text{N}_2$ )、アンモニア( $\text{NH}_3$ )、ヒドラジン( $\text{H}_2\text{NNH}_2$ )、アジ化水素( $\text{HN}_3$ )、アジ化アンモニウム( $\text{NH}_4\text{N}_3$ )等のガス状またはガス化し得る窒素、窒化物及びアジ化物等の窒素化合物を挙げることができる。これらの他に、窒素原子の導入に加えて、ハロゲン原子の導入も行えるという点から、三弗化窒素( $\text{NF}_3$ )、四弗化二窒素( $\text{N}_2\text{F}_4$ )等のハロゲン化窒素化合物も挙げることができる。また、酸素原子(O)導入用の原料ガスになり得るものとして有効に使用される出



発物質は、例えば酸素 ( $O_2$ )、オゾン ( $O_3$ )、一酸化窒素 ( $NO$ )、二酸化窒素 ( $NO_2$ )、一酸化二窒素 ( $N_2O$ )、三酸化二窒素 ( $N_2O_3$ )、四酸化二窒素 ( $N_2O_4$ )、五酸化二窒素 ( $N_2O_5$ )、三酸化窒素 ( $NO_3$ )、さらに珪素原子 ( $Si$ )、酸素原子 ( $O$ )、水素原子 ( $H$ ) の3つの構成原子とする、例えば、ジシロキサン ( $H_3SiOSiH_3$ )、トリシロキサン ( $H_3SiOSiH_2OSiH_3$ ) 等の低級シロキサン等を挙げることができる。さらに、これらのC供給用の原料ガスを必要に応じて  $H_2$ 、 $He$ 、 $Ar$ 、 $Ne$ 、等のガスにより 10 希釈して使用する事も本発明には有効である。また、 $Si(CH_3)_4$ 、 $Si(C_2H_5)_4$  等のケイ化アルキルを上記の原料ガスと併せて使用することも本発明では有効である。本発明に使用される上記のような原料ガスは、各々異なる供給源 (ポンプ) から供給してもよいし、また、あらかじめ一定の濃度で混合されたガスを使用する事も本発明には有効である。

【0024】 以上のように、本発明は、周波数の異なる電磁波の導入時期を特定の時間ずらし、かつ、導入する電磁波の周波数を特定することにより、放電初期のプラズマ状態の安定性、均一性及び再現性を図り、放電初期に形成される堆積膜の特性を向上させ、かつ周波数の異なる電磁波の導入による電磁波の重畳効果によって、適正な速度で堆積膜を形成し、特性のすぐれた堆積膜を形成するようにしたものであるが、それはおよそ次のような理由によるものと考えられる。第1の周波数の電磁波を導入してから第2の周波数の電磁波を導入するまでの時間が短過ぎると、本発明の効果が発現されず、長すぎると、第1の周波数の電磁波のみで形成された堆積膜がある程度の厚みを持ち、その上にさらに形成される第1の周波数の電磁波と第2の周波数の電磁波を重ねて形成された堆積膜との堆積膜の構造が異なることになり、該構造の異なる層の界面部分に構造的歪みが生じる。その結果、光受容部材としたときに、特性の低下をもたらす、場合によっては該界面部分からの膜剥れを生じる恐れがある。従って、第1の周波数の電磁波と、第2の周波数の電磁波の導入時期は、堆積膜形成時の内圧、支持体温度、堆積膜形成速度、或は導入エネルギーによっても異なるが、好ましくは第1の周波数の電磁波を導入してから1秒以上10分以内、より好ましくは、第1の周波数の電磁波により放電が生起してから0.05秒以上5分以内、最適には第1の周波数の電磁波により生起した放電が安定してから0.01秒以上3分以内に第2の周波数の電磁波を導入することが本発明には適している。また、前記放電の安定に関しては、放電開始からの内圧及び/又は輝度の変動をモニターすることによって判断可能である。即ち、放電開始直後には導入する高周波のエネルギーも安定していない (放電初期には放電維持電力よりも大きなエネルギーを要する) ため、原料ガスの分解に伴う内圧、或は生成される発光種の数 50

が大きく変動する。一方放電が安定するとこれらの変動の割合は小さくなる。

【0025】 このように、プラズマCVD法により堆積膜を形成する場合、放電の初期の段階のプラズマの状態が堆積膜の特性に大きな影響を与える。これは、次のような理由によるものと考えられる。一般に放電の開始時には、定常状態で放電を維持するよりも大きなエネルギーが必要である。放電とは、気体中に存在する少量の電子を電磁波によって加速させ気体分子に衝突させることによって分子の運動エネルギー及び分子の内部エネルギーを高め、分子を励起、解離、イオン化させ、(プラズマ状態) それらがある密度を保って存在し、生成される電子、イオン等の数と消失する、電子、イオン等の数が平衡状態になっている現象である。そこで、放電を生起させるには、プラズマを形成するために、電磁波によって生成する電子、イオン等の数を消失する数に対して極めて多く発生させるだけのエネルギーを供給する必要がある。これに対して一旦放電が生起したものを維持する場合には、消失する電子、イオンを補給する (生成させる) のに必要なだけのエネルギーを供給すればよいだけである。従って、放電の開始時には定常状態で放電を維持するよりも大きなエネルギーが必要となる。このため放電の初期と、定常状態を比較するとプラズマの状態も微妙に異なる。

【0026】 一方、この放電初期にも支持体上にはある程度の堆積膜は形成されている。その結果、放電の初期に形成される堆積膜と、放電が定常状態になった時に形成される堆積膜とは、構造的に異なる場合がある。さらに、放電初期の堆積膜が支持体に直接堆積されるのに対して、それ以降の堆積膜は既に堆積された膜の上に堆積されることとなり、構造的な差異をより顕著なものにし易い傾向がある。特に異なる周波数の電磁波を同時に導入する場合は、電界が複雑になり、放電が生起するまでの間 (即ち定常状態に達するまでの間)、前述の電子、イオンの制御が困難となる。その結果、放電初期に形成される堆積膜の特性の再現性も低く、特性の悪い堆積膜となってしまう場合がある。この放電初期に形成される堆積膜 (支持体と直接接触する堆積膜) の特性は支持体との電氣的整合性に大きな影響を与える場合がある。即ち堆積膜と支持体との間の電氣特性に影響を与える場合がある。その結果、放電初期に形成される堆積膜の特性の再現性の低さに対応してロット間の特性にばらつきが発生する。このような初期の放電は、放電自体も不均一となり易く、同一のロット内の光受容部材、あるいは1本の光受容部材の中でも特性のばらつきやむらが生じることとなる。

【0027】 このようなことから、本発明においては、周波数の異なる電磁波の導入時期を特定の時間ずらすことにより、放電開始時に導入する電磁波の周波数を単一化し、それによって上記した放電開始時におけるプラズマ

状態の不安定要因をなくして特性の優れた堆積膜を形成するようにしたものである。それと共に一定時間経過後に異なる周波数の電磁波の導入により、先に導入された電磁波との重畳による電磁波の導入パワーの最適化により、原料ガスの分解性及び／又は分解した後の活性種のエネルギーを最適に制御し、堆積膜形成速度を向上させ、特性の優れた堆積膜を形成するようにしたものである。要するに、本発明は上記したように第1の周波数の電磁波を導入してから所定の時間経過後に、第2の周波数の電磁波を導入し、放電初期における単一の電磁波により安定且つ均一なプラズマにより、優れた特性の堆積膜を再現性良く形成し、それと共に、第2の周波数の電磁波の導入による電磁波の重畳により、適正な速度で堆積膜を形成するようにしたものである。

【0028】以下、実験例及び実施例に基づき本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらによつて何ら限定されるものではない。

#### 「実験例」

（実験例1）マイクロ波と高周波を重ねたときの堆積膜形成速度の変化を確認するために、以下の実験を行った。表1に示す組み合わせによりマイクロ波と高周波を組み合わせ、マイクロ波パワーを変化させて、鏡面加工を施し、脱脂洗浄したアルミニウムシリンダーを支持体上として、先に示した手順により表2の条件で支持体上に堆積膜を形成し、堆積膜形成速度を求め比較した。このとき、導入する高周波のエネルギーは、表2の条件において、堆積膜形成速度が飽和するエネルギーの50%の値に固定し、マイクロ波のパワーを変化させた。結果を表3に示す。ここで表中の数値はマイクロ波を導入しない場合の堆積膜形成速度を1とした相対値を示している。表3より明らかなように、高周波にマイクロ波を重ねさせることによって堆積膜形成速度が大幅に向上することが分かる。さらに、高周波のパワーを変化させて同様の実験を行った結果、高周波により堆積膜形成速度が飽和していない場合には全て上記と同様にマイクロ波重畳により堆積膜形成速度が向上することが確認された。

【0029】（実験例2）マイクロ波と高周波を導入する時期をずらした場合の電子写真用光受容部材の特性のばらつきを調べるために以下の実験を行った。

（1）鏡面加工を施し、脱脂洗浄したアルミニウムシリンダーを支持体として使用し、図2の製造装置を用い、実験例1と同様の手順で、周波数2.45GHzのマイクロ波と周波数20MHz～450MHzの高周波を重ねさせて表4の条件で支持体上に図1に示した光導電層、表面層の2層よりなる堆積膜を形成し光受容部材とした（以後ドラムと記す）但し、まず、前記高周波を導入してから特定の時間経過後にマイクロ波を導入した。また、カソード電極は直径30mmの円筒状とした。また、支持体としては、直径80mm、長さ358mm、厚さ5mmの円筒状アルミシリンダーを用いた。

この操作を各々の周波数の組み合わせ毎に100回繰り返し100ロットのドラムを得た。こうして得られたドラムを電子写真装置（キャノン社製NP6060を本テスト用に改造したもの）にセットして、通常の電子写真プロセスにより画像を形成し、ゴースト、ブランク露光メモリー、帯電能むら、感度むら、画像流れ、細線再現性、『白ボチ』、『黒ボチ』の各項目について100万枚連続して画像形成を行う耐久試験（以下耐久試験と表記）を行った後の画像に対して後述の方法で評価した。そしてこれらの評価結果をロット毎に比較し特性の再現性を調べ、以下の評価を与えた。

◎……「特に良好」

○……「良好」

△……「特性のばらつきがある程度あるが、いずれも製品規格を満たす」

×……「特性のばらつきが大きく製品規格を満たさないロットがある」

を表している。前記各項目については、それぞれ、以下の方法で評価した。

ゴースト…キャノン製ゴーストテストチャート（部品番号：FY9-9040）に反射濃度1.1、直径5mmの黒丸を貼り付けたものを原稿台に置き、その上にキャノン製中間調チャートを重ねておいた際のコピー画像において、中間調コピー上に認められるゴーストチャートの直径5mmの黒丸の反射濃度と中間調部分の反射濃度との差を測定、評価した。

ブランク露光メモリー…キャノン製中間調チャート（部品番号：FY9-9042）を原稿台に置きコピーしたときに得られたコピー画像を、特にドラム上でブランク露光が照射される部分に対応する位置に注目して、ブランク露光が照射されない部分の反射濃度とブランク露光が照射される部分の反射濃度との差を測定、評価した。

【0030】帯電能むら…ドラムを実験装置に設置し、帯電器に+6kVの高電圧を印加してコロナ帯電を行い、表面電位計によりドラムの暗部表面電位を測定した。ドラムの上から下にかけて3cmおきに表面電位を測定し、その平均値を帯電能とした。そして1本のドラムにおいて平均値から最も離れた値を帯電能むらとした。1回の成膜で得られる同一ロットのドラムについて同様の評価を行い、帯電能むらの最も大きいものについて以下の基準で評価した。

感度むら…ドラムを実験装置に設置し、一定の暗部表面電位に帯電させる。そして直ちに光像を照射する。光像はキセノンランプ光源を用い、フィルターを用いて550nm以下の波長域の光を除いた光りを照射する。この時表面電位計により電子写真感光体の明部表面電位を測定する。明部表面電位が所定の電位になるよう露光量を調整し、この時の露光量をもって感度とする。ドラムの上から下にかけて3cmおきに同様の測定を行い、その平均値を平均感度とし、そして1本のドラムにおいて平

均値から最も離れた値を感度むらとした。そして1回の成膜で得られる同一ロットのドラムについて同様の評価を行い、感度むらの最も大きいものについて以下の基準で評価した。

画像流れ…白地に全面文字よりなるキャノン製テストチャート（部品番号：FY9-9058）を原稿台に置き、通常の2倍の露光量で照射し、コピーをとる。こうして得られた画像を観察し、画像上の細線が途切れずにつながっているか、以下の4段階で評価した。なお、画像上でむらがあるときは、全画像域で最も悪い部位で評価した。

白ボチ…キャノン製全面黒チャート（部品番号：FY9-9073）を原稿台に置きコピーしたときに得られたコピー画像の同一面積内にある直径0.2mm以下の白ボチについて、その数を数えた。

黒ボチ…白紙のコピー用紙を10枚重ねて原稿台に置きコピーしたときに得られたコピー画像の同一面積内にある直径0.2mm以下の黒ボチについて、その数を数えた。結果を表5に示す。

（2）実験例2の（1）において、高周波により放電が生起してから特定の時間経過してからマイクロ波を導入する以外は全く同様にロット毎に比較し特性の再現性を調べた。結果を表6に示す。

（3）実験例2の（1）において、高周波により放電が生起した放電が安定してから特定の時間経過してからマイクロ波を導入する以外は全く同様にロット毎に比較し特性の再現性を調べた。但し、この時、放電の安定とは、放電中の輝度／内圧の変化の割合が5%以内になった時点とした。結果を表7に示す。表5～7より明らかなように高周波を導入してから、1秒以上10分以内にマイクロ波を導入した場合に本発明の効果が確認され、高周波により放電が生起してから0.05秒以上5分以内にマイクロ波を導入した場合により効果が顕著となり、高周波により放電が生起し、安定してから0.01秒以上3分以内にマイクロ波を導入した場合にさらに一層本発明の効果が顕著になることが理解される。さらに、高周波とマイクロ波の順序を変えて実験例2の（1）～

（3）と同様の実験を行ったところ、ほぼ同様の効果が確認された。

【0031】（実験例3）マイクロ波と高周波の導入パワー及びパワーの比率とドラムの特性との関係を調べるために以下の実験を行った。マイクロ波と高周波の導入パワー及びパワーの比率を変化させ実験例2と同様に表4の条件でドラムを作製した。

（1）導入する高周波の周波数を105MHzに固定して、導入パワーは、表4の条件において、堆積膜形成速度が飽和するエネルギーの10%～200%まで変化させ、マイクロ波のパワーを変化させた。そして得られたドラムに対して実験例2と同様の評価方法により評価し、以下の判定を行った。ゴーストについて

◎……「特に良好」、○……「良好」、△……「実用上問題なし」、×……「実用上問題有り」を表している。

ブランク露光メモリーについて

◎……「特に良好」、○……「良好」、△……「実用上問題なし」、×……「実用上問題有り」を表している。

帯電能むらについて

◎……「特に良好」、○……「良好」、△……「実用上問題なし」、×……「実用上問題有り」を表している。

感度むらについて

◎……「特に良好」、○……「良好」、△……「実用上問題なし」、×……「実用上問題有り」を表している。

画像流れについて

◎……「良好」、○……「一部途切れ有り」、△……「途切れが多いが文字として判読でき、実用上問題ない」、×……「途切れが多く文字として判読しにくく、実用上問題有り」をそれぞれ表している。

「白ボチ」について

◎……「特に良好」、○……「良好」、△……「実用上問題なし」、×……「実用上問題有り」を表している。

「黒ボチ」について

◎……「特に良好」、○……「良好」、△……「実用上問題なし」、×……「実用上問題有り」を表している。結果を表2～14に示す。表から明らかなように、高周波エネルギーは、単独で導入した場合には、堆積膜形成速度が飽和する際のエネルギーの150%以下であり、かつ、マイクロ波エネルギー／高周波エネルギーの比が0.05～2.0であるときに本発明の効果が顕著であることが分かる。

（2）高周波の周波数を20MHz～450MHzの範囲で変化させた以外は実験例3の（1）と全く同様の実験を行ったところ、同様に高周波エネルギーは、単独で導入した場合には、堆積膜形成速度が飽和する際のエネルギーの150%以下であり、かつ、マイクロ波エネルギー／高周波エネルギーの比が0.05～2.0であるときに本発明の効果が顕著であることが確認された。

（3）実験例3の（1）及び（2）においてマイクロ波のパワーと堆積膜形成速度が飽和する際のエネルギーの関係を調べたところ、高周波と同様にマイクロ波のパワーが、堆積膜形成速度が飽和する際のエネルギーの150%以下であるときに本発明の効果が顕著であることが確認された。以上の実験により本発明の効果が顕著性は明らかであるが、さらに、以下に実施例及び比較例により本発明の効果を実証するための具体例を説明する。実験例同様、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

【0032】

【実施例・比較例】

【実施例1】鏡面加工を施し、脱脂洗浄したアルミニウムシリンダーを支持体として使用し、図2の製造装置を用い、表15の条件に従って実験例2と同様の手順で支

持体上に図4に示した電荷注入阻止層、光導電層、表面層の3層よりなるドラムを作製した。但し、このとき電磁波の周波数を105MHzに固定して、導入パワーは、表15の条件において、堆積膜形成速度が飽和するエネルギーの50%とし、マイクロ波エネルギー/高周波エネルギーの比を0.8とした。さらに、高周波及びマイクロ波の導入する時期については、高周波を印加してプラズマが生起し、安定してから0.5秒後にマイクロ波を導入した。また、カソード電極は直径30mmの円筒状とした。また、支持体としては、直径80mm、長さ358mm、厚さ5mmの円筒状アルミシリンダーを用い、本数は6本とした。以上の条件で、同様の操作を100回繰り返し、100ロットのドラムを作製した。こうして得られたドラムを電子写真装置（キャノン社製NP6060を本テスト用に改造したもの）にセットして、実験例2と同様に通常の電子写真プロセスにより画像を形成し、ゴースト、ブランク露光メモリー、帯電能むら、感度むら、画像流れ、『白ボチ』、『黒ボチ』の各項目について100万枚連続して画像形成を行う耐久試験を行い同様に評価した。結果を表16に示す。

《比較例1》高周波とマイクロ波の導入時期の効果を調べるために、高周波とマイクロ波を同時に導入した以外は実施例1と同様の条件でドラムを作製した。こうして得たドラムを実施例1と同様の評価をした。結果を実施例1の結果と合わせて表16に示す。

《比較例2》高周波とマイクロ波の導入時期の効果を調べるために、高周波とマイクロ波の導入時期を15分ずらした以外は実施例1と同様の条件でドラムを作製した。こうして得たドラムを実施例1と同様の評価をした。結果を実施例1及び比較例1の結果と合わせて表16に示す。

《比較例3》高周波とマイクロ波の導入パワー比率の効果を調べるために、マイクロ波エネルギー/高周波エネルギーの比を3.0とした以外は実施例1と同様の条件でドラムを作製した。こうして得たドラムを実施例1と同様の評価をした。結果を実施例1、比較例1及び比較例2の結果と合わせて表16に示す。

《比較例4》高周波とマイクロ波の導入パワー比率の効果を調べるために、マイクロ波エネルギー/高周波エネルギーの比を0.005とした以外は実施例1と同様の条件でドラムを作製した。こうして得たドラムを実施例1と同様の評価をした。結果を実施例1、比較例1、比較例2及び比較例3の結果と合わせて表16に示す。

《比較例5》周波数の効果を調べるために、高周波の周波数を13.56MHzとした以外は実施例1と同様の条件でドラムを作製した。こうして得たドラムを実施例1と同様の評価をした。結果を実施例1、比較例1、比較例2、比較例3、及び比較例4の結果と合わせて表16に示す。表16から明らかなように、堆積膜作製条件

を本発明で規定した特定の条件とすることにより初めて本発明の効果が顕著になることが確認された。

【0033】〔実施例2〕鏡面加工を施し、脱脂洗浄したアルミニウムシリンダーを支持体として使用し、図2の製造装置を用い、表17の条件に従って実験例2と同様の手順で支持体上に図5に示した電荷注入阻止層、電荷輸送層、電荷発生層、表面層の4層よりなるドラムを作製した。但し、このとき電磁波の周波数を105MHzに固定して、導入パワーは、表17の条件において、堆積膜形成速度が飽和するエネルギーの50%とし、マイクロ波エネルギー/高周波エネルギーの比を0.8とした。さらに、高周波及びマイクロ波の導入する時期については、高周波を印加してプラズマが生起し、安定してから0.5秒後にマイクロ波を導入した。また、カソード電極は直径30mmの円筒状とした。また、支持体としては、直径80mm、長さ358mm、厚さ5mmの円筒状アルミシリンダーを用い、本数は6本とした。以上の条件で、同様の操作を100回繰り返し、100ロットのドラムを作製した。こうして得られたドラムを電子写真装置（キャノン社製NP6060を本テスト用に改造したもの）にセットして、実験例2と同様に通常の電子写真プロセスにより画像を形成し、ゴースト、ブランク露光メモリー、帯電能むら、感度むら、画像流れ、『白ボチ』『黒ボチ』の各項目について100万枚連続して画像形成を行う耐久試験を行い同様に評価した。結果を表18に示す。

《比較例6～10》実施例2に対して、比較例1～5と同様に高周波及びマイクロ波の導入時期、導入パワー比率、高周波の周波数を種々変化させ同様の比較を行った。結果を実施例2の結果と合わせて表18に示す。

【0034】〔実施例3〕鏡面加工を施し、脱脂洗浄したアルミニウムシリンダーを支持体として使用し、図2の製造装置を用い、表19の条件に従って実験例2と同様の手順で支持体上に図6に示した光導電領域1、光導電領域2、表面層の3層よりなるドラムを作製した。但し、このとき電磁波の周波数を105MHzに固定して、導入パワーは、表17の条件において、堆積膜形成速度が飽和するエネルギーの50%とし、マイクロ波エネルギー/高周波エネルギーの比を0.8とした。さらに、高周波及びマイクロ波の導入する時期については、高周波を印加してプラズマが生起し、安定してから0.5秒後にマイクロ波を導入した。また、カソード電極は直径30mmの円筒状とした。また、支持体としては、直径80mm、長さ358mm、厚さ5mmの円筒状アルミシリンダーを用い、本数は6本とした。以上の条件で、同様の操作を100回繰り返し、100ロットのドラムを作製した。こうして得られたドラムを電子写真装置（キャノン社製NP6060を本テスト用に改造したもの）にセットして、実験例2と同様に通常の電子写真プロセスにより画像を形成し、ゴースト、ブランク露光

メモリー、帯電能むら、感度むら、画像流れ、「白ボチ」「黒ボチ」の各項目について100万枚連続して画像形成を行う耐久試験を行い同様に評価した。結果を表20に示す。

《比較例11～15》実施例3に対して、比較例1～5と同様に高周波及びマイクロ波の導入時期、導入パワー比率、高周波の周波数を種々変化させ同様の比較を行った。結果を実施例3の結果と合わせて表20に示す。表18及び20より明らかなように、本発明は、ドラムの層構成に関わらず有効であることが確認された。

【0035】〔実施例4〕実施例1～3において、高周波の周波数を、20MHz、51MHz、105MHz、250MHz、と変化させた以外は実施例1～3と同様の条件でドラムを作製した。得られたドラムに対して、実施例1～3及び比較例1～15と同様に評価したところ同様の効果が確認された。

〔実施例5〕高周波とマイクロ波を導入する時期を0.01秒、10秒、60秒、180秒と変化させた以外は実施例1～3と同様の条件でドラムを作製した。得られたドラムに対して、実施例1～3及び比較例1～15と同様に評価したところ同様の効果が確認された。

〔実施例6〕高周波とマイクロ波を導入する順序を逆にした以外は実施例1～3と同様の条件でドラムを作製した。得られたドラムに対して、実施例1～3及び比較例1～15と同様に評価したところ同様の効果が確認された。

〔実施例7〕堆積膜形成装置を、図3に示すタイプに変えた以外は実施例1～3と同様の条件でドラムを作製した。得られたドラムに対して、実施例1～3及び比較例1～15と同様に評価したところ同様の効果が確認された。

#### 【0036】

【発明の効果】本願発明は、反応容器内に、少なくとも2つの異なる所定周波数の電磁波を導入するにあたり、第1の周波数の電磁波を導入してから所定の時間経過後に、第2の周波数の電磁波を導入するようにしたことにより、放電初期においては単一の電磁波によってプラズマの安定性及び均一性を図ることができ、その結果、優れた特性の堆積膜を再現性良く形成することができると共に、第2の周波数の電磁波の導入による電磁波の重畳により、適正な速度で堆積膜を形成し、特性の優れた堆積膜を形成することができるものである。従って、これを例えば電子写真用感光体等に適用させた場合、ゴースト、ブランク露光メモリー、或いは帯電能むら、感度むら等の電子写真特性を劣化させることがなく、また、いわゆる「白ボチ」、「黒ボチ」等の画像欠陥を生じることもなく、均質で優れた特性のものを効率よく量産することができる。

【0037】また、本発明は少なくとも2つの異なる所定周波数の電磁波を、前記した最適時期に導入すること

によって、とりわけ、堆積膜の特性に大きな影響を与える放電初期のプラズマ状態を安定させ特性の優れた堆積膜を形成することができる。さらに、本発明は異なる電磁波をそれぞれ異なる導入手段から導入する構成を採用することによって、それぞれの電力の制御が容易となり、特に、マイクロ波エネルギーを導波管により、また高周波エネルギーをカソード電極により導入する手段を採用することによって、プラズマの安定性、均一性をより高めることができると共に、この高周波エネルギーはマイクロ波の強電界方向から10度以上ずらした方向から放電空間内に導入する構成を採用することによって、カソード電極により、プラズマの乱れをより少なくすることができる。そして、カソード電極の数、形状、大きさ等を適量化することにより、プラズマ状態の安定性、均一性をより向上させることができる。

【0038】さらにまた、本発明はマイクロ波エネルギー／高周波エネルギーの比及びそれらのパワー条件を本発明における所定の範囲に設定することによって、高周波の重畳効果を向上させることができるだけでなく、バイアス電圧を印加する手段を採用することによって、堆積膜中のストレスを緩和し、欠陥を減少させて特性の良い堆積膜を形成することができる。また、本発明において支持体を円筒状に形成し、一回転で支持体上に形成される堆積膜の厚さが2000オングストローム以下となる回転速度で回転させる構成を採用することにより、支持体全周にわたる均一な堆積膜の形成が可能となり、特性の優れた堆積膜を再現性良く得ることができる。

#### 【0039】

【表1】

高周波	マイクロ波
10MHz	2.45GHz
15MHz	2.45GHz
20MHz	2.45GHz
30MHz	2.45GHz
51MHz	2.45GHz
105MHz	2.45GHz
150MHz	2.45GHz
200MHz	2.45GHz
250MHz	2.45GHz
300MHz	2.45GHz
350MHz	2.45GHz
450MHz	2.45GHz
600MHz	2.45GHz
1000MHz	2.45GHz

#### 【0040】

【表2】

SiH <sub>4</sub> ガス流量(sccm)	150
Heガス流量(sccm)	3000
内圧(mTorr)	10
マイクロ波/高周波	0.01~3.0

【0041】

【表3】

高周波 (MHz)	マイクロ波/高周波(パワー比率)								
	0	0.01	0.05	0.1	0.3	0.5	1.0	1.5	2.0
10MHz	1.0	1.01	1.05	1.1	1.5	1.8	2.0	2.0	2.0
15MHz	1.0	1.01	1.05	1.1	1.5	1.8	2.0	2.0	2.0
20MHz	1.0	1.01	1.05	1.1	1.5	1.8	2.0	2.0	2.0
30MHz	1.0	1.01	1.05	1.1	1.5	1.8	2.0	2.0	2.0
51MHz	1.0	1.01	1.05	1.1	1.5	1.8	2.0	2.0	2.0
105MHz	1.0	1.01	1.05	1.1	1.5	1.8	2.0	2.0	2.0
150MHz	1.0	1.01	1.05	1.1	1.5	1.8	2.0	2.0	2.0
200MHz	1.0	1.01	1.05	1.1	1.5	1.8	2.0	2.0	2.0
250MHz	1.0	1.01	1.05	1.1	1.5	1.8	2.0	2.0	2.0
300MHz	1.0	1.01	1.05	1.1	1.5	1.8	2.0	2.0	2.0
350MHz	1.0	1.01	1.05	1.1	1.5	1.8	2.0	2.0	2.0
450MHz	1.0	1.01	1.05	1.1	1.5	1.8	2.0	2.0	2.0
600MHz	1.0	1.01	1.05	1.1	1.5	1.8	2.0	2.0	2.0
1000MHz	1.0	1.01	1.05	1.1	1.5	1.8	2.0	2.0	2.0

【0042】

【表4】

層構成 成膜条件	光導電層	表面層
原料ガス流量		
SiH <sub>4</sub>	280sccm	60sccm
He	2000sccm	2000sccm
CH <sub>4</sub>	0sccm	450sccm
H <sub>2</sub>	0sccm	100sccm
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.0ppm	0ppm
内圧	20mtorr	15mtorr
高周波電力	900W	900W
マイクロ波電力	720W	720W
層厚	25 μm	0.5 μm

【0043】

【表5】

高周波/マイクロ波 (MHz)	0	0.1	0.5	1.0	5.0	10	30	60	120	200	300	600	900
10MHz	X	X	X	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	X	X	X	X	X
15MHz	X	X	X	○	○	○	○	○	Δ	X	X	X	X
20MHz	X	Δ	Δ	○	○	○	○	○	○	Δ	X	X	X
30MHz	X	Δ	○	○	○	○	○	○	○	○	Δ	X	X
51MHz	Δ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	Δ	Δ
105MHz	Δ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	Δ
150MHz	Δ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	Δ
200MHz	Δ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	Δ
250MHz	Δ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	Δ
300MHz	X	Δ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	Δ
350MHz	X	Δ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	Δ
450MHz	X	Δ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	Δ
600MHz	X	Δ	Δ	○	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	X	X	X	X
1000MHz	X	X	X	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	X	X	X	X	X

【0044】

【表6】

高周波/マイクロ波 (MHz)	0	0.1	0.5	1.0	5.0	10	30	60	120	200	300	600	900
10MHz	X	X	X	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	X	X	X	X	X
15MHz	Δ	X	X	○	○	○	○	○	Δ	X	X	X	X
20MHz	Δ	Δ	Δ	○	○	○	○	○	○	○	Δ	X	X
30MHz	Δ	Δ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	Δ	X
51MHz	Δ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	X
105MHz	Δ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	Δ
150MHz	Δ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	Δ
200MHz	Δ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	Δ
250MHz	Δ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	X
300MHz	Δ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	X
350MHz	Δ	Δ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	X
450MHz	Δ	Δ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	X
600MHz	Δ	Δ	Δ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	X
1000MHz	X	X	X	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	X	X	X	X	X

【0045】

【表7】

高周波/マイクロ波 (MHz)	0	0.1	0.5	1.0	5.0	10	30	60	120	200	300	600	900
10MHz	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	X	X	X	X	X
15MHz	Δ	Δ	○	○	○	○	○	○	○	Δ	X	X	X
20MHz	Δ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	Δ	X
30MHz	Δ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	X
51MHz	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	X
105MHz	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	Δ
150MHz	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	Δ
200MHz	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	Δ
250MHz	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	X
300MHz	Δ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	X
350MHz	Δ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	X
450MHz	Δ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	X
600MHz	Δ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	X
1000MHz	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	X	X	X	X	X

【0046】

【表8】 (ゴースト評価)

マイクログラフ 露光率	0	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0	1.2	1.5	1.8	2.0	2.5	3.0
高周波パワー												
10	×	△	△	△	△	△	△	△	△	○	○	△
30	△	△	△	△	○	○	○	○	○	○	○	△
50	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
80	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
100	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
110	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×
120	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×
130	△	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	×
150	△	○	○	○	○	○	○	○	△	△	×	×
180	×	×	△	△	△	×	×	×	×	×	×	×
200	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

注：高周波パワーは、表4の条件において、堆積膜形成  
速度が飽和するパワーを100%とした時の相対値(%)

【0047】

【表9】(ブランク露光メモリー評価)

マイクログラフ 露光率	0	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0	1.2	1.5	1.8	2.0	2.5	3.0
高周波パワー												
10	×	△	△	△	△	△	△	△	△	○	○	△
30	△	△	△	△	○	○	○	○	○	○	○	△
50	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
80	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
100	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
110	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×
120	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×
130	△	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	×
150	△	○	○	○	○	○	○	○	△	△	×	×
180	×	×	△	△	△	×	×	×	×	×	×	×
200	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

注：高周波パワーは、表4の条件において、堆積膜形成  
速度が飽和するパワーを100%としたときの相対値

(%)

【表10】(帯電能むら評価)

マイクログラフ 露光率	0	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0	1.2	1.5	1.8	2.0	2.5	3.0
高周波パワー												
10	×	△	△	△	△	△	△	△	△	○	○	△
30	△	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	△
50	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
80	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
100	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
110	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×
120	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×
130	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×
150	△	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	×
180	×	×	△	△	△	×	×	×	×	×	×	×
200	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

注：高周波パワーは、表4の条件において、堆積膜形成  
速度が飽和するパワーを100%としたときの相対値  
(%)

【0048】

【表11】(感度むら評価)



マイクログラフ 形成率 高周波パワー	0	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0	1.2	1.5	1.8	2.0	2.5	3.0
10	X	△	△	△	△	△	△	△	△	○	○	△
30	△	△	△	○	○	○	○			○	○	△
50	△	○	○						○	○	○	△
80	△	○	○		○	○					○	X
100	△	○	○	○	○				○	○	○	X
110	△	○	○	○			○	○			△	X
120	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	X
130	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	X
150	△	○	○	○	○	○	○	○	○	△	X	X
180	X	X	△	△	△	X	X	X	X	X	X	X
200	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

注：高周波パワーは、表4の条件において、堆積膜形成

【0049】

速度が飽和するパワーを100%としたときの相対値

【表12】（画像流れ評価）

(%)

マイクログラフ 形成率 高周波パワー	0	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0	1.2	1.5	1.8	2.0	2.5	3.0
10	X	△	△	△	△	△	△	△	△	○	○	△
30	△	△	△	○	○	○	○	○	○	○	△	△
50	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
80	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	X
100	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	X
110	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	X
120	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	X
130	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	X
150	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	X
180	X	X	△	△	△	X	X	X	X	X	X	X
200	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

注：高周波パワーは、表4の条件において、堆積膜形成

【0050】

速度が飽和するパワーを100%としたときの相対値

【表13】（白ボチ評価）

(%)

30

マイクログラフ 形成率 高周波パワー	0	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0	1.2	1.5	1.8	2.0	2.5	3.0
10	X	△	△	△	△	△	△	△	△	○	○	△
30	△	△	△	○	○	○	○	○	○	○	△	△
50	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
80	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	X
100	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	X
110	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	X
120	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	X
130	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	X
150	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	X
180	X	X	△	△	○	○	△	△	X	X	X	X
200	X	X	X	△	△	X	X	X	X	X	X	X

注：高周波パワーは、表4の条件において、堆積膜形成

【0051】

速度が飽和するパワーを100%としたときの相対値

【表14】（黒ボチ評価）

(%)

マイクロ波/高周波 電力比	0	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0	1.2	1.5	1.8	2.0	2.5	3.0
10	×	△	△	△	△	△	△	△	△	○	○	△
30	△	△	△	○	○	○	○	○	○	○	△	△
50	△	○							○		○	△
80	△	○		○		○					○	×
100	△	○	○					○	○		○	×
110	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
120	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
130	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
150	△	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	×
180	×	×	△	△	○	○	△	△	×	×	×	×
200	×	×	×	△	△	×	×	×	×	×	×	×

注：高周波パワーは、表4の条件において、堆積膜形成  
速度が飽和するパワーを100%としたときの相対値  
(%)

【0052】

【表15】

成膜条件	層構成	電荷注入阻止層	光導電層	表面層
原料ガス流量				
SiH <sub>4</sub>		350sccm	350sccm	50sccm
He		2000sccm	2000sccm	2000sccm
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>		10sccm	0sccm	250sccm
ND		20sccm	0sccm	0sccm
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		1000ppm	1.5ppm	0ppm
内圧		25mtorr	25mtorr	20mtorr
マイクロ波/高周波 電力比率		0.8	0.8	0.8
層厚		3μm	25μm	0.5μm

【0053】

【表16】

実施例/比較例 評価	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
ゴースト	○	×	×	×	△	△
ブランク露光メモリー	○	×	×	×	△	△
帯電歪み	○	△	×	×	△	×
感度歪み	○	△	×	×	△	×
画像遅れ	○	△	△	×	△	△
白ボチ	○	△	○	×	△	△
黒ボチ	○	△	△	×	△	△

【0054】

【表17】

層構成 成膜条件	電荷注入阻止層	電荷輸送層	電荷発生層	表面層
原料ガス流量				
SiH <sub>4</sub>	350sccm	350sccm	350sccm	50sccm
He	2000sccm	2500sccm	2000sccm	2000sccm
CH <sub>4</sub>	50sccm	30sccm	0sccm	450sccm
NO	20sccm	0sccm	0sccm	0sccm
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1000ppm	10ppm	1.5ppm	0ppm
内圧	15mtorr	15mTorr	18mtorr	10mtorr
マイクロ波/高 周波電力比率	0.8	0.8	0.8	0.8
層厚	3 $\mu$ m	20 $\mu$ m	3 $\mu$ m	0.5 $\mu$ m

【0055】

【表18】

実施例/比較例 評価	実施例 2	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
ゴースト	○	×	×	×	△	△
ブランク露光メモリー	○	×	×	×	△	△
帯電能むら	○	△	×	×	△	△
感度むら	○	△	×	×	△	×
画像ぼれ	○	△	△	△	△	△
白ボチ	○	△	○	×	△	△
黒ボチ	○	△	△	×	△	△

【0056】

【表19】

層構成 成膜条件	光導電領域1	光導電領域2	表面層
原料ガス流量			
SiH <sub>4</sub>	400→250sccm	250sccm	250→50sccm
He	1000→800sccm	800sccm	800→200sccm
CH <sub>4</sub>	250→0sccm	0sccm	0→450sccm
SiF <sub>4</sub>	0sccm	0sccm	0→20sccm
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	50→1.5ppm	1.5ppm	0ppm
H <sub>2</sub>	800→0sccm	0sccm	100sccm
内圧	15mtorr	12mtorr	12mtorr
マイクロ波/高周波 電力比率	0.8	0.8	0.8
層厚	25 $\mu$ m	3 $\mu$ m	0.5 $\mu$ m

【0057】

【表20】

実施例/比較例 評価	実施例 2	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
ゴースト	○	×	×	×	△	△
ブランク露光メモリー	○	×	×	×	△	△
電圧むら	○	△	×	×	△	△
感度むら	○	△	△	△	△	△
画像流れ	○	△	△	△	△	△
白ボチ	○	△	○	×	△	△
黒ボチ	○	△	△	×	△	△

## 【図面の簡単な説明】

【図1、4、5、6】発明の堆積膜形成装置及び堆積膜形成方法により形成された電子写真用光受容部材の層構成の一例を示した模式的断面図。

【図2】Aは本発明のプラズマCVD法により円筒状支持体上に堆積膜を形成するための堆積膜形成装置の概略縦断面図。BはAのX-X部分の横断面図。

【図3】Aは本発明にさらにマイクロ波を重ねさせたプラズマCVD法により円筒状支持体上に堆積膜を形成するための堆積膜形成装置の概略縦断面図。BはAのX-X部分の横断面図。

## 【符号の説明】

100、400、500、600…電子写真用光受容部材

101、401、501、601…支持体

102、402…光導電層

103、403、503、603…表面層

404、504…電荷注入阻止層

505…電荷輸送層

506…電荷発生層

607…光導電領域1

608…光導電領域2

201、301…反応容器

202…カソード電極

302…カソード電極兼ガス導入管

203、303…マッチングボックス

204、304…高周波電源

205、305…支持体

206、306…ホルダー

207、307…支持体加熱用ヒーター

208、308…排気管

209、309…回転軸

210、310…モーター

211、311…ガス導入管

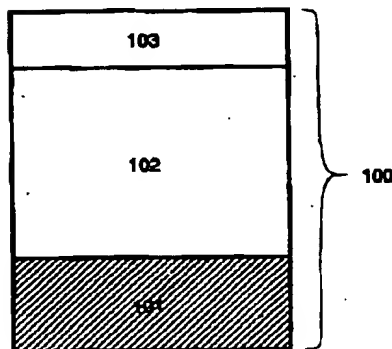
212、312…放電空間

213、313…導波管

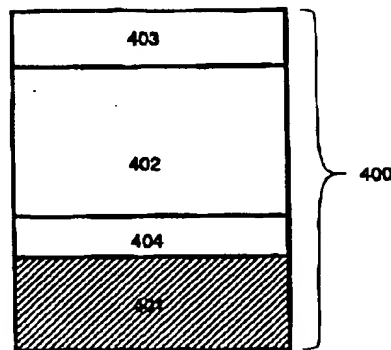
214、314…マイクロ波導入誘電体窓

30 215、315…直流電源（バイアス電源）

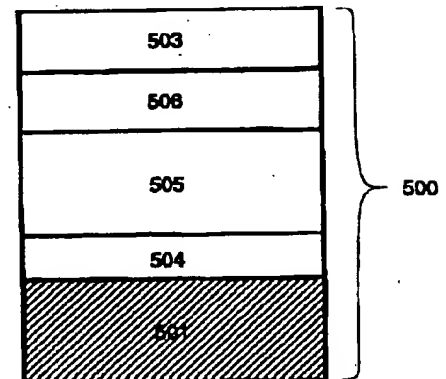
【図1】



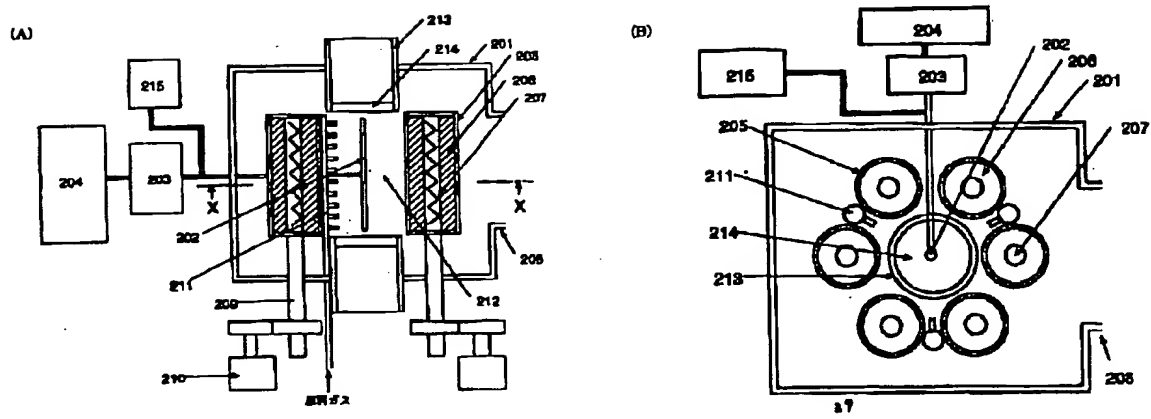
【図4】



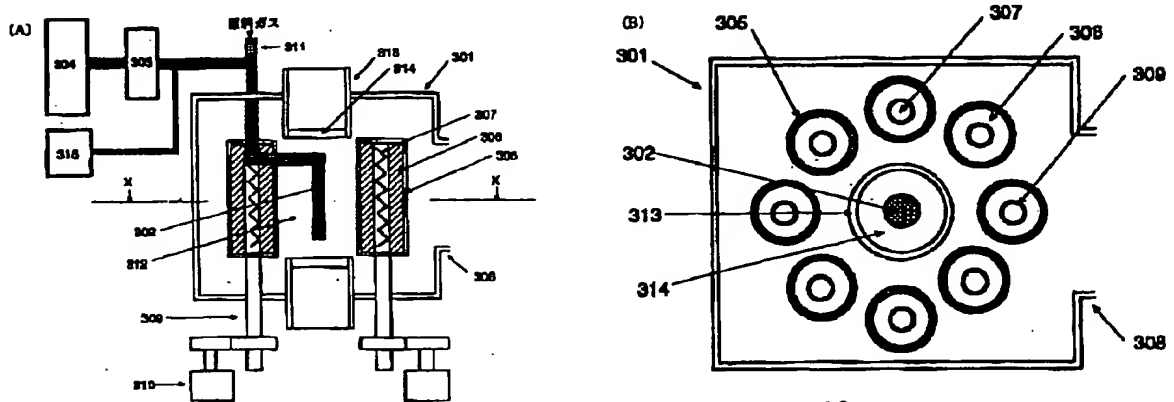
【図5】



【図2】



【図3】



【図6】

